

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-92822

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月3日

C 01 G 23/00

B

7202-4G

審査請求 有 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 一般式  $(K_{x-y}H_y)Ti_xO_{10}$  で示されるホーランダイト型構造を有する新組成化合物及びその製造法

⑯ 特 願 昭63-245100

⑰ 出 願 昭63(1988)9月29日

⑱ 発 明 者 渡 辺 達 茨城県つくば市竹園3-202-104  
⑱ 発 明 者 小 松 優 茨城県つくば市並木4-901-202  
⑱ 発 明 者 藤 木 良 規 茨城県つくば市下広岡410-22  
⑲ 出 願 人 科学技術庁無機材質研 茨城県つくば市並木1丁目1番地  
究所長

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

一般式  $(K_{x-y}H_y)Ti_xO_{10}$  で示されるホーランダイト型構造を有する新組成化合物及びその製造法

### 2. 特許請求の範囲

- 1) 一般式  $(K_{x-y}H_y)Ti_xO_{10}$   
(ただし、 $x=1.0 \sim 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.7$   $x$  を変わす) で示されるホーランダイト型構造を有する新組成化合物。
- 2) 一般式  $(K_xTi_xO_{10})$   
(ただし、 $x=1.0 \sim 2.0$  を変わす) で示される粉末状カリウムチタンブロンズを酸性水溶液と反応させてKをHでイオン交換し、H含有量を  $0 < H \leq 0.7$   $x$  とすることを特徴とする一般式  $(K_{x-y}H_y)Ti_xO_{10}$  (ただし、 $x=1.0 \sim 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.7$   $x$  を変わす) で示されるホーランダイト型構造を有する新組成化合物の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

### 産業上の利用分野

本発明はイオン交換性及び電子伝導性を持つホーランダイト型の一次元トンネル構造を有する新組成化合物及びその製造法に関する。

### 従来技術

従来、例えば  $K_x(A1_{1-x}Ti_xO_{10})$ 、 $K_x(Hg_{1-x}Ti_xO_{10})$  (ただし、 $x=1.0 \sim 2.0$  を変わす) で示されるホーランダイト型のトンネル構造を有し、トンネル骨格構造をなすTiの1部を他の金属イオンで置換した化合物は数多く知られている。これらの化合物はそのトンネル中にはアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが含有されているものであった。

これらの構造体の化合物を製造するには、いずれも約1000℃以上の高温下で製造されていた。しかもこれらは耐熱、断熱性に優れていて、それらの材料として好適なものであった。

### 発明の目的

本発明は従来のホーランダイト型のトンネル構造を有する化合物とは異なるトンネル中に水素イ

オンを含有させた新規組成のホーランドイト型の一次元トンネル構造を持つ化合物で、従来のこの種の化合物とは異なるイオン交換性、電子伝導性の特性を持つ化合物を提供するにある。

#### 発明の構成

本発明者はさきに、一般式  $(K_{x-y}H_y)Ti_2O_7$  (ただし、 $x=1.0 \sim 2.0$  を変え) で示される粉末状のホーランドイト型カリウムチタンブロンズを合成する方法を開発した(特願昭60-246509号)。

更に研究を重ねた結果、前記粉末状カリウムチタンブロンズを塩酸等の酸性水溶液と反応させ、KをHでイオン交換させ、H含有量を  $0 < H \leq 0.7x$  とすると、トンネル中に水素イオンを含有する一般式  $(K_{x-y}H_y)Ti_2O_7$  (ただし、 $x=1.0 \sim 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.7x$  を変え) で示されるホーランドイト型構造を有する新規化合物が100℃以下の低温で容易に得られることを究明し得た。また、この化合物は従来のホーランドイト型構造を有する化合物とは異なるイオン交換性、電子伝導性等の特性を有するものであることを究明し得た。これ

らの知見に基づいて本発明を完成したものである。

本発明は一般式  $(K_{x-y}H_y)Ti_2O_7$  ( $x, y$  は前記と同じ) で示されるホーランドイト型構造を有する新規組成化合物にあり、その構造は第1図に示すようなものである。一般式に示される  $x$  の値は出発物質のカリウムチタンブロンズに含有されるカリウム量により決まる。結晶学的には  $x=0 \sim 2$  の範囲が許されるが、出発物質の製造時に一部のカリウムが未反応で残るため、通常得られるものは  $x=1.0 \sim 1.3$  の値を示す。 $y$  は  $H^+$  とイオン交換した  $K^+$  の量を示しており、 $0 < y \leq 0.7x$  の範囲である。格子定数は  $x, y$  の変化により多少変わるが、 $a=10.16 \sim 10.19$  Å、 $c=2.950 \sim 2.970$  Å の範囲に含まれる。

一般式中の8個のTiは  $(8-x)$  個と  $x$  個の割合で+4価と+3価の状態にあり、これらは混合原子価の状態を取る。カリウムは構造中の大口径のトンネル内に存在するが、 $H^+$  は大口径及びビルテル型の両トンネル中に存在する。

この化合物はイオン交換性特に  $Li^+$  に対する通

透性が優れた特性を有している。また電子伝導性(室温で約100 Ω)を有する。

その製法は、例えば二酸化チタンまたは加熱により二酸化チタンを生成する化合物と、加熱により酸化カリウムを生成するカリウム化合物を、 $K_2O/TiO_2$  モル比で1/7.9 ~ 1/13の割合で混合し、これを常圧あるいは加圧の還元性雰囲気中で950 ~ 1200℃で加熱することによって得られる一般式  $(K_{x-y}H_y)Ti_2O_7$  ( $x=1.0 \sim 1.3$ ) で示されるホーランドイト型カリウムチタンブロンズを出発原料として用いる。

これを塩酸等の酸性水溶液と反応させ、KをHでイオン交換し、Hの含有量を  $0 < H \leq 0.7x$  の範囲とすることによって製造し得られる。このイオン交換反応は出発物質を酸性水溶液に浸し放置するか、あるいは出発物質をカラム中に入れ、酸性水溶液を通すことにより行うことができる。これらの反応は室温 ~ 100℃未満で行うことができる。反応温度及び酸濃度は処理速度に影響する。酸濃度が高く、また反応温度が高い程、処理速度を早

めることができるが、高濃度過ぎたり、高温過ぎると出発物質あるいは目的生成物の溶解を起こすので、塩酸では2M以下、反応温度は100℃以下であることが望ましい。

#### 実施例1

炭酸カリウムと二酸化チタンを原料とし、 $K_2O$  と  $TiO_2$  に換算してモル比が1対8で合成した平均粒径約5ミクロンの粉末状カリウムチタンブロンズ ( $x=1.3$ ) を出発物質とし、その約0.1グラムを濃度1Mの塩酸100ミリリットルと共に樹脂性容器に入れ、80℃に保った湯浴上で加熱し  $K^+$  と  $H^+$  のイオン交換を行った。10日間反応させた後、溶液の一部を採り原子吸光法により溶出したカリウムの量を定量化した。沈殿物については粉末X線回折法により相の同定を行った。この結果、暗紫色の粉末状  $(K_{x-y}H_y)Ti_2O_7$  を得た。粉末状シリコンを内部標準にして粉末X線回折法により得た格子定数は、 $a=10.176$ (4) Å、 $c=2.951$ (1) Åであった。この生成物のX線粉末回折図を第2図に示す。ガラス容器の代わりに樹脂性容器を用い

たのは、反応後の溶液中のカリウムの定量を行うためガラス容器からのカリウムの溶出を避けるためである。このような目的が無いならばガラス容器を用いて十分である。

#### 実施例2

実施例1と同じ原料を用い $K_2O$ と $TiO_2$ のモル比に換算して1対9で合成した平均粒径1ミクロンの粉末状カリウムチタンブロンズ( $x \approx 1.2$ )を出発物質に用い、その約0.1グラムを濃度1Mの塩酸100ミリリットルと共に樹脂性容器に入れ、80℃の湯浴上で加熱し、 $K^+$ と $H^+$ のイオン交換を行った。7日間反応させた後、溶液中のカリウムの定量と沈殿物の相の同定を(実施例1)と同様に行った。この結果、暗紫色の粉末状 $K_{0.8}H_{0.2}Ti_9O_{18}$ を得た。

#### 実施例3

実施例1と同じ原料を用い、 $K_2O$ と $TiO_2$ のモル比にして1対10で合成した平均粒径1ミクロンのカリウムチタンブロンズ( $x \approx 1.1$ )を出発物質とし、その約0.1グラムを1M濃度の塩酸100ミ

ブロンズの約1グラムをカラム状に詰め、1M濃度の塩酸50リットルを室温で流し、その後5リットルの蒸留水で洗浄した。回収した試料は実施例4と同様にカリウムの定量と試料<sup>相</sup>の同定を行った。得られた化合物の組成は $K_{0.7}H_{0.3}Ti_{10}O_{20}$ 、格子定数は $a = 10.179(1)$  Å、 $c = 2.962(1)$  Åであった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は $(K_{0.8}H_{0.2})Ti_9O_{18}$ のホーランドイト型一次元トンネル構造図

斜線部はチタンと酸素により形成される八面体のつながりを示しており、トンネル構造の骨格に相当する。

第2図は $K_{0.8}H_{0.2}Ti_9O_{18}$ の粉末X線回折図

主な回折線に添えた数字は反射の指数である。矢印を添えた回折線は内部標準に使用したシリコンからのものである。

リリットルと樹脂性容器に入れ、80℃の湯浴上に7日間保った。溶液中のカリウムと沈殿物の同定を上記の実施例1と同様に行った。沈殿物は暗紫色粉末状の $K_{0.8}H_{0.2}Ti_9O_{18}$ であった。格子定数は $a = 10.178(1)$  Å、 $c = 2.962(1)$  Åであった。

#### 実施例4

実施例1と同様な原料を用い、 $K_2O$ と $TiO_2$ のモル比に換算して1対9で合成した平均粒径1ミクロンのカリウムチタンブロンズ約1グラムをカラム状につめ、50℃の湯浴上に保ち、2M濃度の塩酸5リットルを1日約1リットルの速度で流した。その後2リットルの蒸留水を1日1リットルの速度で流し試料を洗浄した。回収した試料の1部を溶解して原子吸光法によりカリウムの定量を行った。またX線粉末回折法により塩酸洗浄後の試料相の同定を行った。この結果 $K_{0.8}H_{0.2}Ti_9O_{18}$ の暗紫色粉末を得た。

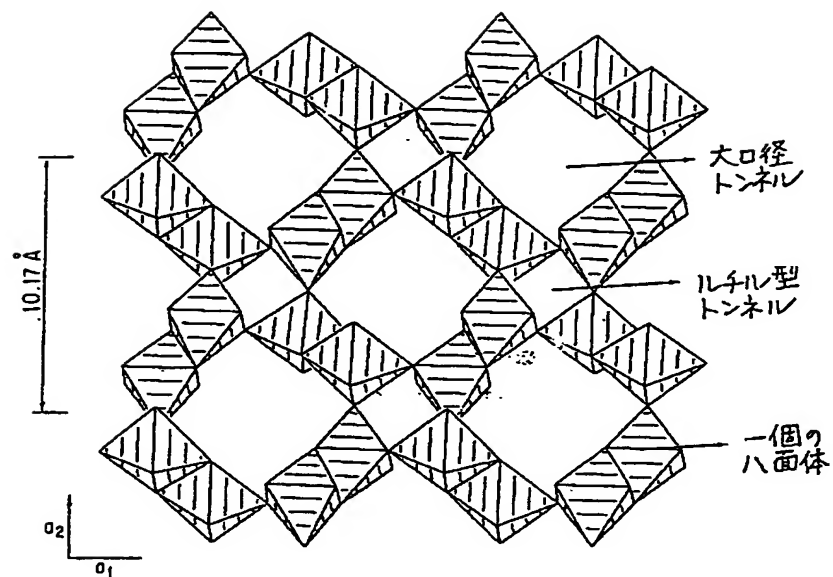
#### 実施例5

実施例1と同じ原料を用い、 $K_2O$ と $TiO_2$ のモル比にして1対9で合成した粉末状カリウムチタン

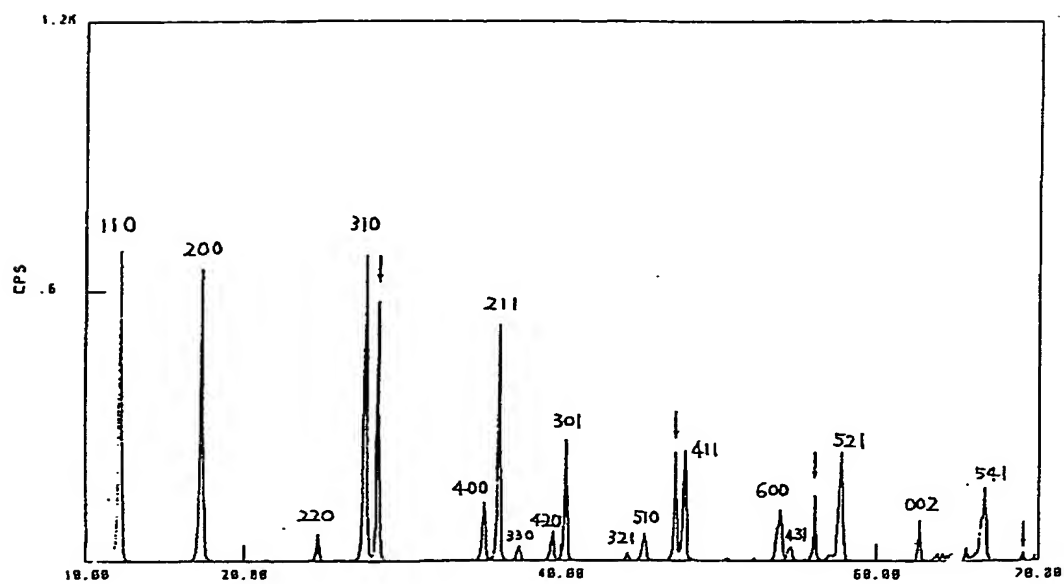
特許出願人 科学技術庁無機材質研究所

源 高 信

第 1 図



第 2 図



手続補正書(方式)

昭和63年12月26日



特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和63年特許願第245100号

- 2 発明の名称  $\text{Ti}_8$  一般式  $(\text{E}_{x-y}\text{H}_y)\text{O}_{16}$  で示されるホーランド型構造を有する新組成化合物及びその製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 茨城県つくば市並木1丁目1番地

氏名 科学技術庁無機材質研究所長

顔 高 信



4 補正命令の日付

昭和63年12月20日

5 補正の対象

図面

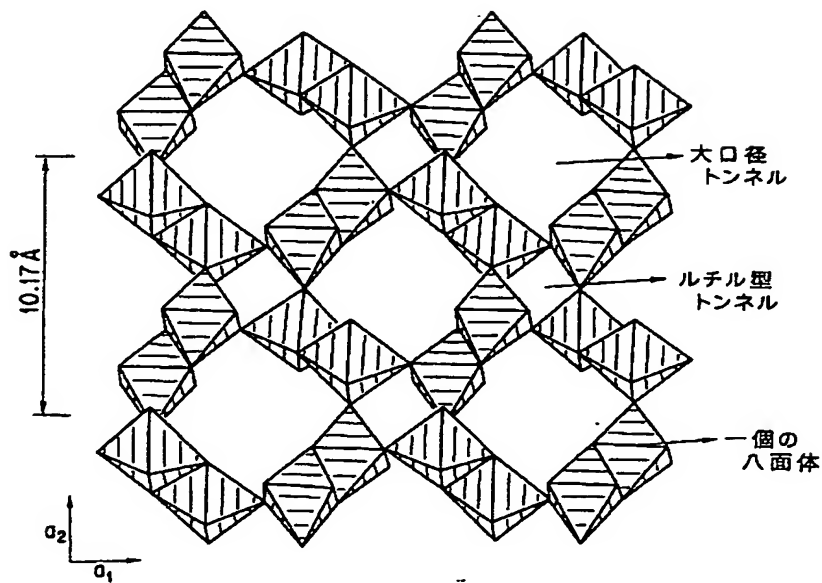
6 補正の内容

添紙のとおり



送 呈

第 1 図



第 2 図

